

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-51484

(P2004-51484A)

(43) 公開日 平成16年2月19日(2004.2.19)

(51) Int. Cl. ⁷

C07C 6/10
C07C 13/615
// C07B 61/00

F I

C07C 6/10
C07C 13/615
C07B 61/00 300

テーマコード(参考)

4H006
4H039

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-176445 (P2001-176445)
(22) 出願日 平成13年6月12日(2001.6.12)
(31) 優先権主張番号 特願2000-375590 (P2000-375590)
(32) 優先日 平成12年12月11日(2000.12.11)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000183657
出光石油化学株式会社
東京都墨田区横網一丁目6番1号
(71) 出願人 000190024
触媒化成工業株式会社
神奈川県川崎市幸区堀川町580番地
(74) 代理人 100078732
弁理士 大谷 保
(72) 発明者 小島 明雄
山口県徳山市新宮町1番1号
(72) 発明者 小土井 浩一
山口県徳山市新宮町1番1号
(72) 発明者 鶴田 俊二
福岡県北九州市若松区北浜町13-2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アダマンタン類の製造方法

(57) 【要約】

【課題】塩化水素を用いずに、固体触媒を用いてアダマンタン類を効率よく製造する方法を提供すること。

【解決手段】炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化してアダマンタン構造を有する炭化水素を製造するにあたり、周期律表の第V I I I族(新周期律表では第8~10族)の金属から選ばれた1種又は2種以上をイオン交換法によりゼオライトに担持した触媒を用いることを特徴とするアダマンタン類の製造方法である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化してアダマンタン構造を有する炭化水素を製造するにあたり、周期律表の第ⅤⅠⅠⅠ族（新周期律表では第8～10族）の金属から選ばれた1種又は2種以上をイオン交換法によりゼオライトに担持した触媒を用いることを特徴とするアダマンタン類の製造方法。

【請求項2】

周期律表の第ⅤⅠⅠⅠ族（新周期律表では第8～10族）の金属が、白金である請求項1記載のアダマンタン類の製造方法。

【請求項3】

ゼオライトが、Y型ゼオライトである請求項1又は2記載のアダマンタン類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化してアダマンタン構造を有する炭化水素を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

アダマンタンは、ジシクロペンタジエン（以下、DCPDと略記することがある。）を水添して得られるトリメチレンノルボルナン（以下、TMNと略記することがある。）を触媒により異性化させることによって得られる化合物である。工業的には、従来、触媒として塩化アルミニウムが用いられている。しかし、塩化アルミニウムを触媒としてアダマンタンを製造する場合、触媒を大量に使用する必要がある。しかも、この触媒は、反応中に重質分と錯形成するため、再使用することができない。したがって、この方法を用いた場合、大量の廃アルミニウムが生成することとなり、廃棄処理は環境汚染という問題を生じさせることになる。また、塩化アルミニウムは、腐食性が強いので、高価な耐腐食性材質の装置を使用する必要がある。さらに、塩化アルミニウムを用いた場合、生成したアダマンタンが着色するため、再結晶工程及び活性炭などによる脱色工程が必要となり、後処理が煩雑になるという欠点を有する。

他方、固体触媒として、希土類金属あるいはアルカリ土類金属を用いて陽イオン交換したゼオライトに白金、レニウム、ニッケル、コバルト等の活性金属を含浸法で担持したものが知られている（特公昭52-2909号公報参照）。しかしながら、このような固体触媒を用いた場合でも、塩化水素を共存させないと、アダマンタンの収率が低い（TMN転化率79.5%、アダマンタン選択率10.1%、アダマンタン収率8.0%）。したがって、塩化水素は、必要不可欠であり、塩化水素の強い腐食性のため、高価な耐腐食性材質の装置を使用する必要がある（特公昭52-2909号公報参照）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、塩化水素を用いないで、固体触媒を用いてアダマンタン類を効率よく製造する方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、鋭意研究の結果、固体触媒として、周期律表の第ⅤⅠⅠⅠ族金属（新周期律表では第8～10族の金属）のうちの少なくとも1種をイオン交換法によりゼオライトに担持させた触媒を用いることによって、上記課題を達成しようことを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、炭素数10以上の三環式飽和炭化水素を異性化してアダマンタン構造を有する炭化水素を製造するにあたり、周期律表の第ⅤⅠⅠⅠ族（新周期律表では第8～10族）の金属から選ばれた1種又は2種以上をイオン交換法によりゼオライトに担持した触媒を用いることを特徴とするアダマンタン類の製造方法を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明の方法に使用する触媒は、前記のように、周期律表の第VIII族（新周期律表では第8～10族）の金属から選ばれた1種又は2種以上をイオン交換法によりゼオライトに担持したものである。

ここで、周期律表の第VIII族（新周期律表では第8～10族）の金属としては、特に制限はなく、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金があり、これらのうち、白金が特に好ましい。

【0006】

本発明に用いる触媒は、上記のような金属を、例えば、金属塩又は金属錯塩水溶液としてゼオライトと接触させ、Y型やX型のゼオライト中のカチオンサイト（例えば、 H^+ 、 NH_4^+ 等）をイオン交換し、乾燥し、焼成することによって得られる。担持する金属の量は、特に制限はないが0.1重量%以上であるのが好ましい。

触媒の形状は、粉末、粒状など任意であってよい。

【0007】

本発明の方法に用いる原料物質は、炭素数10以上の三環式飽和炭化水素であり、具体的には、例えば、トリメチレンノルボルナン（テトラヒドロジシクロペンタジエン）、ジメチルトリメチレンノルボルナン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロフェナレン、1,2-ジシクロペンタノパーヒドロナフタリン、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、9-メチルパーヒドロアントラセンなどである。これらの三環式飽和炭化水素は、公知の方法、例えば、対応する不飽和炭化水素の水素添加によって製造することができる。

【0008】

本発明の方法において異性化反応は、上記の触媒の存在下に、反応温度が150～500℃、好ましくは200～400℃、反応圧力が常圧若しくは加圧の条件で行う。反応形式は、連続式又は回分式であってよい。この反応を水素の共存下に行うのが、アダマンタン類の収率向上の点から好ましい。

触媒の使用量は、回分式の場合、0.01～2（触媒重量／原料重量）、好ましくは0.05～1（触媒重量／原料重量）とする。

触媒の再生は、空气中で焼成するなどの方法によって行うことができる。

【0009】

【実施例】

次に、実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

【0010】

実施例1

$SiO_2 / Al_2 O_3$ モル比が5.0のNa型Y型ゼオライト（以下NaYと称する）235gを2000gの純水に懸濁し、これに硫酸アンモニウム114gを添加溶解した後、60℃に加温して30分間した。このスラリーを過後2500gの純水をかけて洗浄した。これを110℃で一晩乾燥し、空气中600℃で3時間焼成して1次イオン交換品を得た。この1次イオン交換品を純水2000gに懸濁し、これに228gの硫酸アンモニウムを添加後、95℃に加温して30分間した。その後2000gの純水で洗浄した。この操作を3回繰り返して、得られた2次イオン交換品を NH_4 型Y型ゼオライト（以下 NH_4 Yと称する）とした。得られた NH_4 Y 178gを管状容器に入れ、100%水蒸気下、510℃で30分間スチーミングを行った。これを純水2000gに攪懸濁した後、25%硫酸283gを30分かけて添加した。その後スラリーの液温を95℃に上げ、1時間酸処理を行った。これを過後洗浄し、110℃で一晩乾燥してプロトン型超安定Y型ゼオライト（以下HUS Yと称する）を得た。このHUS Yの格子定数は24.47であり、これよりBrückの式より求めた $SiO_2 / Al_2 O_3$ モル比は10.4であった。得られたHUS Y 170gを2000gの純水に

攪 懸濁し、これに1.71%塩化テトラアンミン白金水溶液を180g添加し、60℃で30分間攪 した。これを 過洗浄したものを110℃で一晩乾燥して0.93%Pt/HUSYを得た。

【0011】

得られた触媒8gとトリメチレンノルボルナン(TMN)40gを内容積100mlのオートクレーブに仕込み、2MPaまで水素で加圧した。室温から250℃まで2時間で昇温し、250℃に到達した後、2時間反応を行った。反応結果を第1表に示す。

なお、TMN転化率、アダマンタン選択率及びアダマンタン収率は、それぞれ下記の式により算出したものである。

TMN転化率 = $(1 - \text{反応後のTMN重量} / \text{反応前のTMN重量}) \times 100$

アダマンタン選択率 = $[1 - \text{生成アダマンタン重量} / (\text{反応前のTMN重量} - \text{反応後のTMN重量})] \times 100$

アダマンタン収率 = TMN転化率 × アダマンタン選択率 / 100

【0012】

比較例1

SiO₂ / Al₂ O₃ モル比が5.0のNaY285gを2000gの純水に懸濁し、これに硫酸アンモニウム114gを添加溶解した後、60℃に加温して30分間した。このスラリーを 過後2500gの純水をかけて洗浄した。これを110℃で一晩乾燥し、空気中600℃で3時間焼成して1次イオン交換品を得た。この1次イオン交換品を純水2000gに懸濁し、これに228gの硫酸アンモニウムを添加後、95℃に加温して30分間した。その後2000gの純水で洗浄した。この操作を3回繰り返す。得られた2次イオン交換品をNH₄ Yとした。得られたNH₄ Y178gを管状容器に入れ、100%水蒸気下510℃で30分間スチーミングを行った。これを純水2000gに懸濁した後、25%硫酸283gを30分かけて添加した。その後、スラリーの液温を95℃に上げ1時間酸処理を行った。これを 過後洗浄し、110℃で一晩乾燥してHUSYを得た。このHUSYの格子定数は24.47であり、これよりBrickの式より求めたSiO₂ / Al₂ O₃ モル比は10.4であった。

0.1625gのPt(NH₃)₄ Cl₂ · H₂ Oを純水4mlに溶かした水溶液を調製した。得られた触媒HUSY10gを混練しながらPt(NH₃)₄ Cl₂ 水溶液を徐々に加えた。全ての水溶液を添加した後、180℃で12時間乾燥した。さらに、空気気流中、300℃で3時間焼成した(ボアフィリング法による担持、Pt担持量0.9重量%)。

このようにして得られた触媒を用いた以外は、実施例1と同様に反応を行い、反応結果を第1表に示す。

【0013】

比較例2

上記の方法で調製した触媒HUSY10gを内容積200mlのナス型フラスコに入れた。0.1625gのPt(NH₃)₄ Cl₂ · H₂ Oを純水100mlに溶かした水溶液を加え、2時間した。終了後、ロータリーエバポレータにより80℃で水を留去した。得られた触媒粉を180℃で12時間乾燥した後、空気気流中300℃で3時間焼成した(蒸発乾固法による担持、Pt担持量0.9重量%)。

このようにして得られた触媒を用いた以外は、実施例1と同様に反応を行い、反応結果を第1表に示す。

【0014】

【表1】

第 1 表

	TMN転化率 (重量%)	アダマンタン選択率 (重量%)	アダマンタン収率 (重量%)
実施例 1	96.1	20.6	19.8
比較例 1	75.4	16.7	12.6
比較例 2	63.5	14.6	9.3

10

【0015】

実施例 2

SiO₂ / Al₂O₃ モル比が 5.0 の NaY 235 g を 2000 g の純水に懸濁し、これに硫酸アンモニウム 114 g を添加溶解した後、60℃に加熱して 30 分間した。このスラリーを過後 2500 g の純水をかけて洗浄した。これを 110℃で一晩乾燥し、空气中 600℃で 3 時間焼成して 1 次イオン交換品を得た。この 1 次イオン交換品を純水 2000 g に懸濁し、これに 228 g の硫酸アンモニウムを添加後、95℃に加熱して 30 分間した。その後 2000 g の純水で洗浄した。この操作を 3 回繰り返し、得られた 2 次イオン交換品を NH₄ Y とした。これを 500℃で 3 時間焼成して HY を得た。得られた HY 170 g を純水 2000 g に懸濁し、これに 1.71% 塩化テトラアンミン白金水溶液を 180 g 添加し、60℃で 30 分間した。これを過洗浄したものを 110℃で一晩乾燥して 0.88% Pt/HY を得た。

得られた触媒 4 g をステンレス鋼 (SUS) 製の反応管に充填し、常圧で空気気流下に 300℃で 3 時間焼成した。反応管内を窒素置換した後、水素気流下に 300℃で 3 時間水素還元した。

20

その後、TMN 及び水素の供給を開始し、250℃、2 MPa、重量空間速度 (WHSV) = 2.4 h⁻¹ (TMN 基準)、水素/TMN のモル比 = 2 の条件で連続的に反応を行った。TMN の供給開始 50 時間後の結果を第 2 表に示す。

【0016】

比較例 3

SiO₂ / Al₂O₃ モル比が 5.0 の NaY 235 g を 2000 g の純水に懸濁し、これに硫酸アンモニウム 114 g を添加溶解した後、60℃に加熱して 30 分間した。このスラリーを過後 2500 g の純水をかけて洗浄した。これを 110℃で一晩乾燥し、空气中 600℃で 3 時間焼成して 1 次イオン交換品を得た。この 1 次イオン交換品を純水 2000 g に懸濁し、これに 228 g の硫酸アンモニウムを添加後、95℃に加熱して 30 分間した。その後 2000 g の純水で洗浄した。この操作を 3 回繰り返して、得られた 2 次イオン交換品を NH₄ Y とした。これを 500℃で 3 時間焼成して HY を得た。

30

0.1625 g の Pt (NH₃)₄ Cl₂ · H₂O を純水 4 ml に溶かした水溶液を調製し、上記の操作で得られた触媒 HY 10 g を混練しながら Pt (NH₃)₄ Cl₂ 水溶液を徐々に加えた。全体的水溶液を添加した後、130℃で 12 時間乾燥した。さらに、空気気流中、300℃で 3 時間焼成した (ボアフィリング法による担持、Pt 担持量 0.9 重量%)。

40

このようにして得られた触媒を用いた以外は、実施例 2 と同様に反応を行い、TMN の供給開始 50 時間後の反応結果を第 2 表に示す。

【0017】

比較例 4

上記の方法で調製した触媒 HY 10 g を内容積 200 ml のナス型フラスコに入れた。0.1625 g の Pt (NH₃)₄ Cl₂ · H₂O を純水 100 ml に溶かした水溶液を加え、2 時間した。終了後、ロータリーエバポレータにより 80℃で水を留去

50

した。得られた触媒粉を130℃で12時間乾燥した後、空気気流中300℃で3時間焼成した（蒸発乾固法による担持、Pセ担持量1重量%）。

このようにして得られた触媒を用いた以外は、実施例2と同様に反応を行い、TMNの供給開始50時間後の反応結果を第2表に示す。

【0018】

【表2】

第2表

	TMN転化率 (重量%)	アダマンタン選択率 (重量%)	アダマンタン収率 (重量%)
実施例2	52.6	13.3	7.0
比較例3	33.9	10.2	3.5
比較例4	22.1	8.8	1.9

10

【0019】

実施例3

SiO₂ / Al₂ O₃ モル比が5.0のNaY235gを2000gの純水に懸濁し、これに希薄な硝酸を添加して懸濁スラリーのPHを5.5とした。別に、硝酸ランタン六水和物246gを500gの温水に溶解した。この硝酸ランタン溶液を前記懸濁スラリーに徐々に混合した。その後90℃に加温して、30分後、過洗浄した。これを110℃で1晩乾燥後、600℃で3時間焼成した。

20

この粉末を再度2000gの純水に攪懸濁したスラリーに硫酸アンモニウム228gを添加し、95℃で30分間攪した。その後過洗浄した。洗浄ケーキを再度2000gの水に懸濁し、同様のイオン交換操作を継続して2回行った。その後、110℃で1晩乾燥し、これを管状容器に入れ、100%水蒸気下、510℃で30分間スチーミングを行った。得られた粉末を純水2000gに懸濁し、25%硫酸32gをゆっくり添加した後、95℃で30分間加熱した。その後過洗浄を行った。これを再度純水2000gに懸濁し、180gの1.71%塩化テトラアミン白金水溶液を添加して、60℃で30分間攪を行った。これを過洗浄した後、110℃で1晩乾燥してPセを0.87重量%イオン交換により担持したLa含有USY型ゼオライトを得た。

30

このようにして得られた触媒を用い、反応温度を325℃、反応圧力を5MPaに変更した以外は実施例2と同様に反応を行った。TMNの供給開始50時間後の結果を第3表に示す。

【0020】

比較例5

SiO₂ / Al₂ O₃ モル比が5.0のNaY235gを2000gの純水に懸濁し、これに希薄な硝酸を添加して懸濁スラリーのPHを5.5とした。別に、硝酸ランタン六水和物246gを500gの温水に溶解した。この硝酸ランタン溶液を前記懸濁スラリーに徐々に混合した。その後90℃に加温して、30分後、過洗浄した。これを110℃で1晩乾燥後、600℃で3時間焼成した。

40

この粉末を再度2000gの純水に攪懸濁したスラリーに硫酸アンモニウム228gを添加し、95℃で30分間攪した。その後過洗浄した。洗浄ケーキを再度2000gの水に懸濁し、同様のイオン交換操作を継続して2回行った。その後、110℃で1晩乾燥し、これを管状容器に入れ、100%水蒸気下、510℃で30分間スチーミングを行った。得られた粉末を純水2000gに懸濁し、25%硫酸32gをゆっくり添加した後、95℃で30分間加熱した。過洗浄を行った後、110℃で1晩乾燥してLa含有USY型ゼオライトを得た。0.1265gのPセ(NH₃)₄ Cl₂ · H₂ Oを純水4mlに溶かした水溶液を調製し、上記の操作で得られたLa含有USY型ゼオライト触

50

媒 10g を混練しながら $Pt(NH_3)_4Cl_2$ 水溶液を徐々に加えた。全ての水溶液を添加した後、130℃で12時間乾燥した。さらに、空気気流中、300℃で3時間焼成した（ボアフィリング法による担持、Pt担持量0.9重量%）。

このようにして得られた触媒を用いた以外は、実施例3と同様に反応を行い、TMNの供給開始50時間後の反応結果を第3表に示す。

【0021】

実施例4

実施例3で得られた触媒を用い、反応温度を350℃に変更した以外は実施例3と同様に反応を行った。TMNの供給開始50時間後の結果を第3表に示す。比較例6

比較例5で得られた触媒を用い、反応温度を350℃に変更した以外は比較例5と同様に反応を行った。TMNの供給開始50時間後の結果を第3表に示す。

【0022】

【表3】

第 3 表

	反応温度 (℃)	TMN転化率 (重量%)	アダマンタン選択率 (重量%)	アダマンタン収率 (重量%)
実施例3	325	91.2	15.3	14.0
比較例5	325	65.4	13.8	9.0
実施例4	350	95.2	12.8	12.2
比較例6	350	70.5	10.1	7.1

【0023】

【発明の効果】

本発明により、固体触媒として、周期律表の第VIII族（新周期律表では第8～10族）の金属から選ばれた1種又は2種以上をイオン交換法によりゼオライトに担持した触媒を用いることにより、同じ金属をボアフィリング法や蒸発乾固法等の含浸法で担持した触媒を用いた場合に比べて、アダマンタン類の収率を著しく向上することができ、しかも、製造時に塩化水素など、強い腐食性の物質を用いないので、製造装置に耐腐食性の材料を用いる必要がなく、アダマンタン類を安価に効率よく製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 緒方 政光

神奈川県川崎市幸区堀川町580番地

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC27 BA17 BA26 BA55 BA71 BD70 DA15 DA35
4H039 CA40 CJ10

